

**Zur Deutung der OH-Schwingungsbanden
in den Infrarotspektren einfach gebauter
Hydroxyde mit Wasserstoffbrückenbindung**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Heinrich Christian Marsmann
aus Frankfurt am Main

Göttingen 1966

Zur Deckung der OH-Schulungsbedürfnisse
in den Informations- und Kommunikationswissenschaften
Wissenschaftliche und Wirtschaftsinformatik

Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Zur Deutung der OH-Schwingungsbanden
in den Infrarotspektren einfach gebauter
Hydroxyde mit Wasserstoffbrückenbindung**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Heinrich Christian Marsmann
aus Frankfurt am Main

Göttingen 1966



D 7

Referent: Prof. Dr. O. Glemser

Korreferent: Prof. Dr. W. Lüttke

Tag der mündlichen Prüfung: 30.6.1966

Diese Arbeit wurde im Anorganisch-Chemischen
Institut in der Zeit vom September 1964 bis zum
Februar 1966 ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Professor Dr. O.
Glemser, danke ich für die großzügige Unterstützung
während der Arbeit.

Herrn Privatdozent Dr. E. Schwarzmann danke
ich für die vielen anregenden Diskussionen.

Inhalt:

I	Einleitung	Seite 1
II	Diskussion der OH-Banden in den Infrarotspektren einiger fester Hydroxyde mit Wasserstoffbrückenbindung.	2
III	Interpretation der ν_{OH} -Banden	26
IV	Präparation der Proben	36
V	Untersuchungsmethodik	39
VI	Zusammenfassung	42
VII	Literaturverzeichnis	44
	Lebenslauf	

I. Einleitung.

In Verbindungen mit Wasserstoffbrücken der Art $X-H \dots Y$ (X, Y sind gewöhnlich elektronegative Atome, wie z. B.: F, O, N, Cl) liegt neben einer kovalenten $X-H$ -Bindung auch eine Wechselwirkung des Protons mit dem Y -Atom vor. Bei Wasserstoffbrücken mit geringer $H \dots Y$ -Wechselwirkung wird für die Bewegung des Protons eine Potentialfläche mit nur einem Minimum angenommen. Bei starker $H \dots Y$ -Wechselwirkung wird das Vorliegen von Doppelminimumpotentialflächen diskutiert^{x)}. Es bestehen aber grosse Schwierigkeiten, die Existenz eines solchen Doppelminimums zweifelsfrei nachzuweisen. Eine der Methoden, die es gestattet, die Potentialfläche des Protons abzutasten, ist die Schwingungsspektroskopie. Von den Verbindungen, die Wasserstoffbrücken enthalten, sollten sich in besonderer Weise die Hydroxyde zu einer derartigen Untersuchung eignen. Einmal können bei Hydroxyden OH -Schwingungen von Gitterschwingungen energetisch weitgehend isoliert betrachtet werden, zum anderen lässt das Vorliegen einiger einfacher Kristallstrukturen die Möglichkeit von Untersuchungen an partiell deuterierten Verbindungen und auch Messungen von Kristallen im polarisierten IR-Strahl zu. Zudem bieten gerade die Hydroxyde den Vorteil, $O-H \dots O$ -Brücken von sehr verschiedener $O(H) \dots O$ -Bindungslänge und damit auch unterschiedlicher Stärke der $H \dots O$ -Wechselwirkung zu studieren.

^{x)} Literatur zitiert in (26)

In den Infrarotspektren fester Hydroxyde können Absorptionen auftreten, die auf die Valenz- und Torsionsschwingungen ^{x)} der OH-Gruppen zurückzuführen sind (1). Bei Hydroxyden ohne $O_I-H \dots O_{II}$ -Brückenbindung liegt die Wellenzahl der OH^- -Valenzschwingung etwa zwischen 3700 und 3600 cm^{-1} , die Wellenzahl der OH^- -Torsionsschwingung im Bereich von 300 bis 500 cm^{-1} . Beim Auftreten einer Wasserstoffbrückenbindung wird mit zunehmender Stärke dieser Bindung, d.h. mit abnehmendem $O_I-H \dots O_{II}$ -Abstand - ungefähre Linearität der Wasserstoffbrücke vorausgesetzt - die Wellenzahl der OH-Valenzschwingung (ν_{OH}) erniedrigt, die integrale Intensität der betreffenden Banden erhöht. Das Maximum der Absorption im Infrarotspektrum verschiebt sich von etwa 3600 bis 1600 cm^{-1} . Gleichzeitig ändert sich für das Proton in der $O-H \dots O$ -Brücke die Form der Potentialfläche, die - neben den Symmetrieverhältnissen in der primitiven Einheitszelle - die Zahl der IR-aktiven Schwingungen bedingt. Die Wellenzahl der OH-Torsionsschwingung (τ_{OH}) wird mit abnehmendem $O_I-H \dots O_{II}$ -Abstand erhöht und liegt dann im Bereich von ca. 500 bis 1300 cm^{-1} .

Eine Zuordnung von Absorptionsstellen im Infrarotspektrum zu OH-Schwingungen beruht auf dem H/D-Isotopeneffekt und der Frequenzlage der Banden. Jeweils die stärksten Banden im Bereich von 3600 bis 1600 cm^{-1} , die beim Ersatz der Protonen durch Deuteronen um einen Faktor von ca. 1,3 nach kleineren Wellenzahlen verschoben erscheinen, werden OH-Valenzgrundschwingungen zugeordnet. Die weniger intensiven Banden in diesem Bereich mit dem gleichen Verhalten werden im allgemeinen auf Kombinations- und Obertöne zurückgeführt oder aber wenn die Intensitäten der bei diesen Wellenzahlen vorkommenden Banden etwa gleiche

^{x)} häufig auch als OH-Deformations- bzw. OH-Knickschwingung bezeichnet.

Größe erreichen, wird auf das Vorkommen von Wasserstoffbrücken verschiedener Länge geschlossen. OH-Banden im Bereich von 500 bis 1300 cm^{-1} werden mit OH-Torsionsschwingungen in Verbindung gebracht.

II. Diskussion der OH-Banden in Infrarotspektren einiger fester Hydroxyde mit Wasserstoffbrückenbindung.

In der Abb. 1 sind die IR-Absorptionsspektren von polykristallinen, strukturell einfach gebauten Hydroxyden mit nur einer $\text{O}_I\text{-H}\dots\text{O}_{II}$ -Brückenbindungs-länge im Kristallgitter abgebildet. Lediglich die hier im NaCl-Bereich auftretenden Banden sind auf Grund des H/D-Isotopeneffektes in den Spektren der entsprechenden Deuteroxyde erheblich verschoben. Sie werden OH-Schwingungen zugeordnet.

Das IR-Spektrum vom Diaspor, $\alpha\text{-AlO(OH)}$, ist in seinem Aussehen, unabhängig von deren Struktur, typisch für viele Hydroxyde mit mittelstarker Wasserstoffbrückenbindung, wie z. B. $\gamma\text{-AlO(OH)}$, $\alpha\text{-FeO(OH)}$, $\gamma\text{-FeO(OH)}$, B(OH)_3 , und GaO(OH) (2, 3). Die Bandengruppe bei ca. 2950 cm^{-1} wird OH-Valenzschwingungen, die Absorptionsstellen bei 1070 und 973 cm^{-1} OH-Torsionsschwingungen zugeordnet (4, 5, 6). Im $\alpha\text{-AlO(OD)}$ sind diese Banden um den Faktor ca. 1,3 nach kleineren Wellenzahlen verschoben. Die weniger intensiven Absorptionen bei 2130 und 1970 cm^{-1} im Spektrum von $\alpha\text{-AlO(OH)}$ werden verschieden gedeutet. Cabannes-Ott (7) nahm - noch ohne Kenntnis der Neutronenbeugungsanalyse vom Diaspor, die im Kristallgitter nur eine einzige Wasserstoffbrückenbindungs-länge von $2,65\text{ \AA}$ ergab (9) - Wasserstoffbrücken verschiedener Bindungslängen an bzw. sie deutete die Banden als Differenz-töne ($\nu_{\text{OH}} - \tau_{\text{OH}}$) (5). Im Infrarotabsorptionsspektrum des mit $\alpha\text{-AlO(OH)}$ iso-

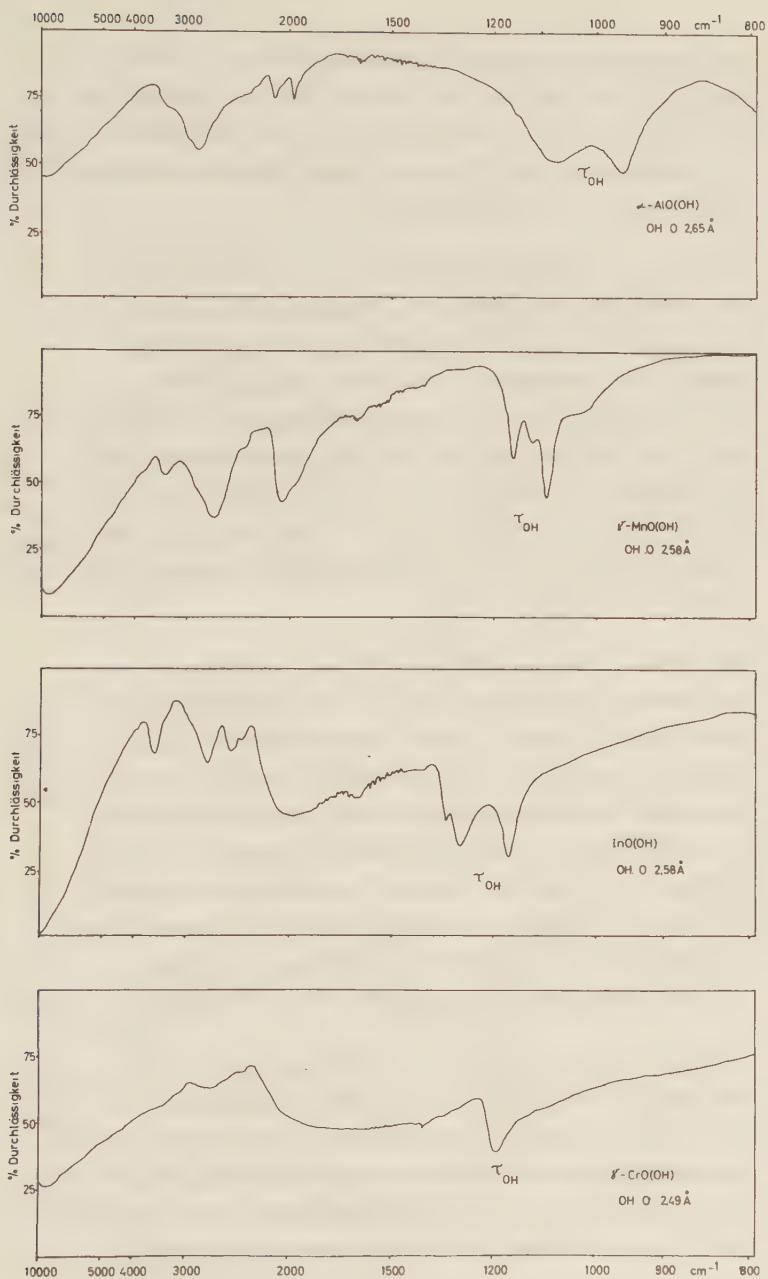


Abb. 1: IR-Absorptionsspektren (KBr-Presslinge) von polykristallinen Hydroxyden mit Wasserstoffbrückenbindungen.

morphen $\text{GaO}(\text{OH})$ treten die analogen Banden bei 2028 und 1940 cm^{-1} auf. Sie sind beim $\text{GaO}(\text{OD})$ nach 1500 und 1400 cm^{-1} verschoben. Cornelis-Benoit (9) führte diese Absorptionen auf Kombinations- oder Obertöne der OH-Torsionsschwingungen bei 1025 bzw. 954 cm^{-1} zurück.

Bei -196°C aufgenommene IR-Absorptionsspektren von polykristallinem Diaspor (Schemnitz, Ungarn) zeigen gegenüber den Aufnahmen bei Raumtemperatur nur eine geringfügige Erhöhung der Intensität der Banden bei 2130 und 1970 cm^{-1} . Dies schließt eine Deutung dieser Absorptionen als Banden, herrührend von Kombinationen der OH-Valenzschwingungen mit anderen Schwingungen, aus, da die in Frage kommenden Schwingungen bei einer derart tiefen Temperatur nicht mehr in genügender Anzahl angeregt sind, um Differenzbanden mit meßbarer Intensität zu liefern.

Wären die Banden bei 2130 und 1970 cm^{-1} auf Obertöne der OH-Torsionsschwingungen bzw. auf Kombinationen zwischen diesen zurückzuführen, so wäre auf Grund der Kristallstruktur des Diaspors nicht zu erwarten, daß die sie verursachenden Schwingungen die gleiche Schwingungsrichtung im Kristall besäßen wie die OH-Valenzschwingungen. Bei Untersuchungen an orientierten Diasporkristallen in polarisierter IR-Strahlung müßten sich entsprechende Unterschiede in dem Intensitätsverhalten der OH-Valenzschwingungsbanden und den Absorptionsstellen bei 2130 und 1970 cm^{-1} ergeben.

Abb. 2 zeigt eine Aufnahme des IR-Spektrums eines Spaltblättchens parallel (010), ca. 20μ dick, in unpolarisiertem IR-Licht. Im Vergleich zum Spektrum des polykristallinen Pulvers fällt - neben einer größeren Zahl von Banden, die offensichtlich auf Ober- und Kombinationstöne zurückzuführen sind - das Fehlen der OH-Torsionsschwingungsbande bei

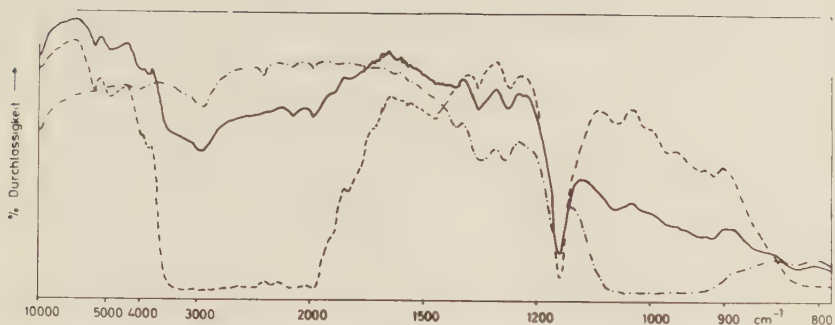


Abb.2: IR-Absorptionsspektren eines Spaltblättchen vom Diaspor parallel (010) mit unpolarisierter [—] und polarisierter IR-Strahlung. [- - -]: Polarisatorstellung parallel (100) ; [-.-.-]: Polarisatorstellung parallel 001

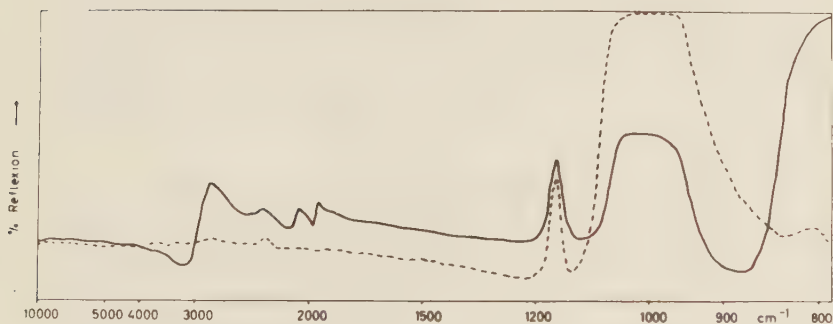


Abb.3: IR-Reflexionspektren des Diaspors von der Fläche (010) mit polarisierter IR-Strahlung. [—]: Polarisatorstellung parallel 100 ; [- - -]: Polarisatorstellung parallel 001

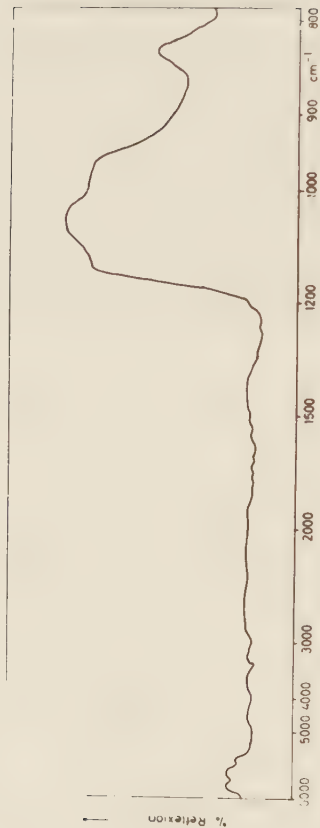


Abb.4: IR-Reflexionsspektrum des Diaspors von der Fläche (210) mit unpolarisierter IR-Strahlung.

1070 cm^{-1} auf und ebenfalls das besonders starke Auftreten der im Pulverspektrum nur als Schulter erscheinenden Bande bei ca. 1160 cm^{-1} . Die Anwendung von polarisierter IR-Strahlung zeigt, daß die Banden im Bereich von 3000 bis 1900 cm^{-1} einen gleichartigen Wechsel der Intensität bei einer Drehung des Kristalls in der 010 -Richtung aufweisen. Die Absorptionsstellen mit Maxima bei 5550 , 4880 , 4000 und 3840 cm^{-1} sind anscheinend die Obertöne dazu. Zur Erfassung anderer Richtungen im Kristall wurde das Kristallblättchen schräg in den IR-Strahl gestellt und gedreht. Die Aufnahme von Absorptionsspektren im unpolarisierten und polarisierten IR-Licht lieferten prinzipiell das gleiche schon in Abb. 2 gezeigte Ergebnis. Die Reflexionsspektren der Fläche (010) des Diaspors⁺ sind mit den Absorptionsspektren vergleichbar. (Abb. 3). Das Reflexionsspektrum von der Fläche (210) weist im OH-Valenzschwingungsbereich kaum Banden auf, dagegen sind die OH-Torsionsschwingungsbanden bei 1070 und 963 cm^{-1} sehr intensiv vorhanden (Abb. 4). Auf Grund dieser Tatsache ist es sehr unwahrscheinlich, daß die Banden bei 2130 und 1970 cm^{-1} mit OH-Torsionsschwingungen in Verbindung zu bringen sind. Da sie das gleiche Polarisationsverhalten wie die Bandengruppe bei ca. 2950 cm^{-1} zeigen, sind sie eher auf OH-Valenzschwingungen zurückzuführen.

Eine ähnliche Situation wurde beim Manganit, $\gamma\text{-MnO(OH)}$, angetroffen. $\gamma\text{-MnO(OH)}$ kristallisiert in einer Überstruktur zum Markasittyp. Als Raumgruppe wird $C_{2h}^5\text{-B2}_1$ angegeben. In der Elementarzelle befinden sich 8 Formeleinheiten. Es tritt nur eine einzige Wasserstoffbrückenbindungs-länge von

⁺ Herr Professor H. Winkler, Göttingen, bin ich wegen der Überlassung einiger Diaspor- und Manganitkristalle zu großem Dank verpflichtet.

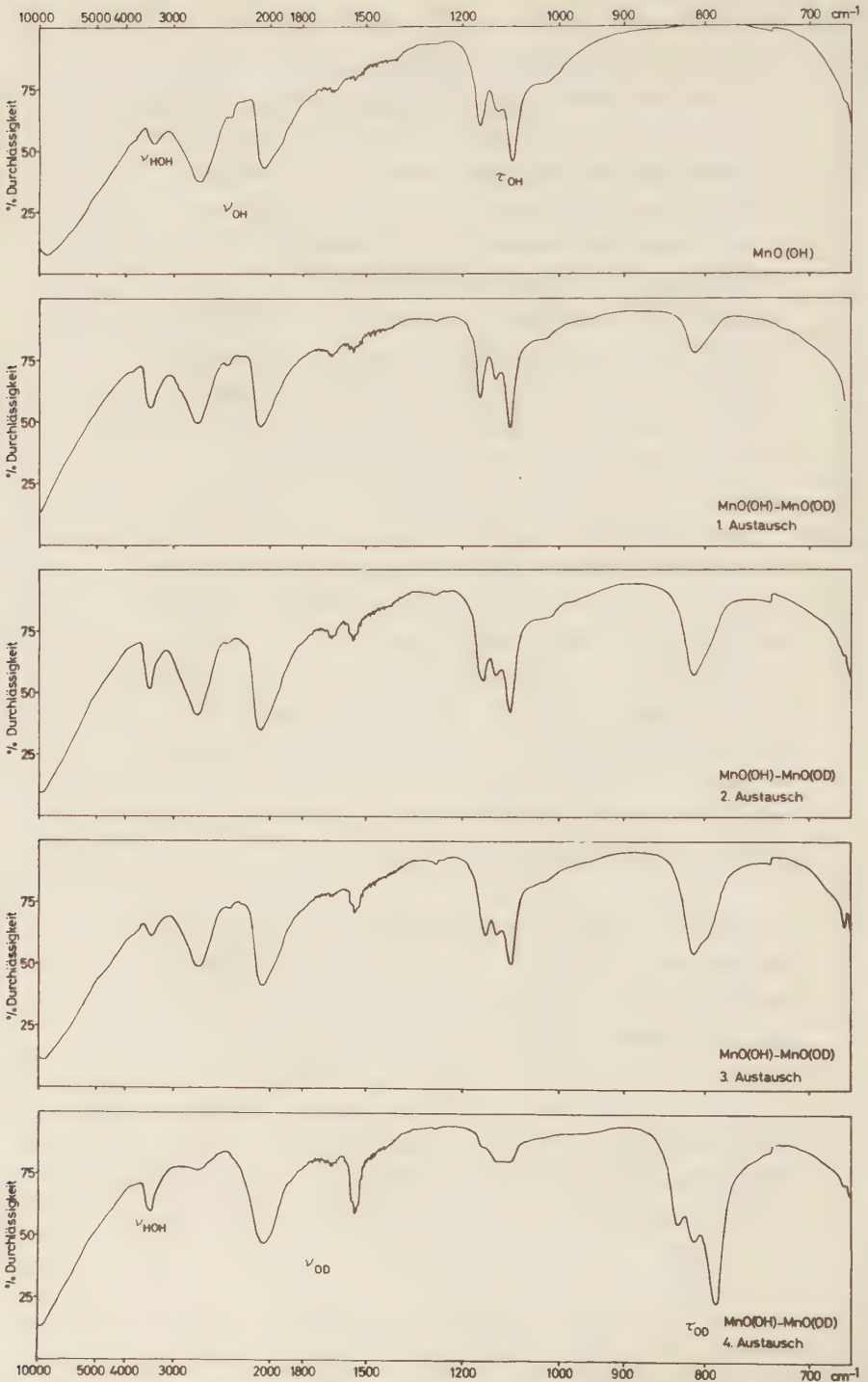


Abb. 5: IR-Absorptionsspektren (KBr-Presslinge) partiell deuterierter Präparate $\gamma\text{-MnO}(\text{OH}, \text{D})$

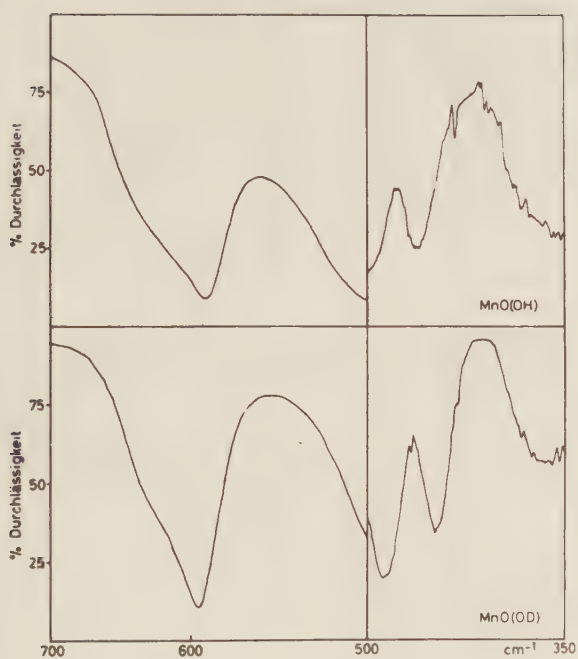


Abb.6: IR-Absorptionsspektren (KBr-Presslinge) von γ -MnO(OH) und γ -MnO(OD) im Bereich der Gitterschwingungen.

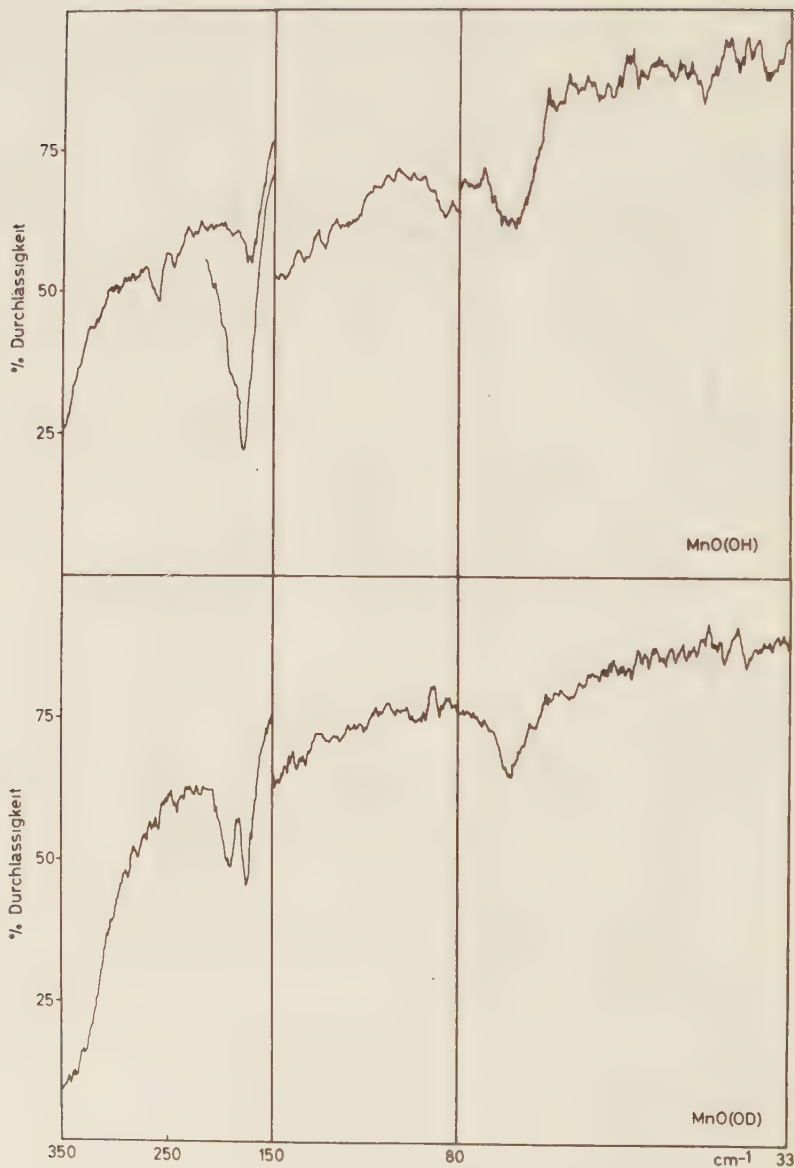


Abb.7: IR-Absorptionsspektren (Nujol-Suspensionen) von γ -MnO(OH) und γ -MnO(OD) im Bereich von 350 bis 33 cm^{-1} . Die Absorption bei ca. 70 cm^{-1} rührt von den Polyäthylen-Küvettenfenstern her.

2, 58 Å auf. Der Wasserstoff soll dabei an bestimmte Sauerstoffionen gebunden sein (10). Die Infrarotabsorptionsspektren von pulverförmigem Manganit, $\text{MnO}(\text{OH})$ und $\text{MnO}(\text{OD})$, die beide nach Röntgenbeugungsaufnahmen isomorph sind, zeigen die Abbildungen 5, 6 und 7. Eine Zuordnung von Banden zu Schwingungen, an denen im wesentlichen das Proton beteiligt ist, wurde durch den H/D-Isotopeneffekt vorgenommen. Es treten zwei ungefähr gleich intensive Banden mit Maxima bei 2660 und 2070 cm^{-1} und drei bei 1150, 1115 und 1085 cm^{-1} auf. Diese sind beim Ersatz des leichten durch schweren Wasserstoff nach 2100 und 1544 cm^{-1} bzw. 830, 812 und 800 cm^{-1} verschoben. Sie werden deshalb OH-Schwingungen zugeordnet. Die übrige Absorption zeigt beim Deuterieren keine wesentliche Änderung der Lage. Sie wird auf Gitterschwingungen zurückgeführt.

Zu einer weiteren Aufteilung der OH-Banden in solche, die von OH-Valenz- (ν_{OH}) und OH-Torsionsschwingungen (τ_{OH}) herrühren, wurde die Richtungsabhängigkeit der Infrarotreflexionsspektren von Manganitkristallen gemessen (Abb. 8). Zur Messung wurden natürliche Kristalle aus Ilfeld im Harz verwendet. Aus der im Vergleich zu Untersuchungen an polykristallinem γ - $\text{MnO}(\text{OH})$ stark verminderten Intensität der Bande bei 1085 cm^{-1} in Reflexionsspektren der Fläche (001) und der Konstanz der Stärke dieser Bande in Spektren von Flächen senkrecht zu (001) wird geschlossen, daß diese Bande zu einer Torsionsschwingung ungefähr parallel zur c-Achse gehört. Die Absorptionsbande bei 1150 cm^{-1} wird aus analogen Gründen einer OH-Torsionsschwingung in etwa senkrecht zur c-Achse zugeschrieben. Die Banden bei 2660 und 2070 cm^{-1} haben in Reflexionsspektren der Fläche (001) im Vergleich zu den OH-Torsionsschwingungsbanden eine hohe und in Spektren von Flächen senkrecht zu (001) eine gleichmäßige mittlere

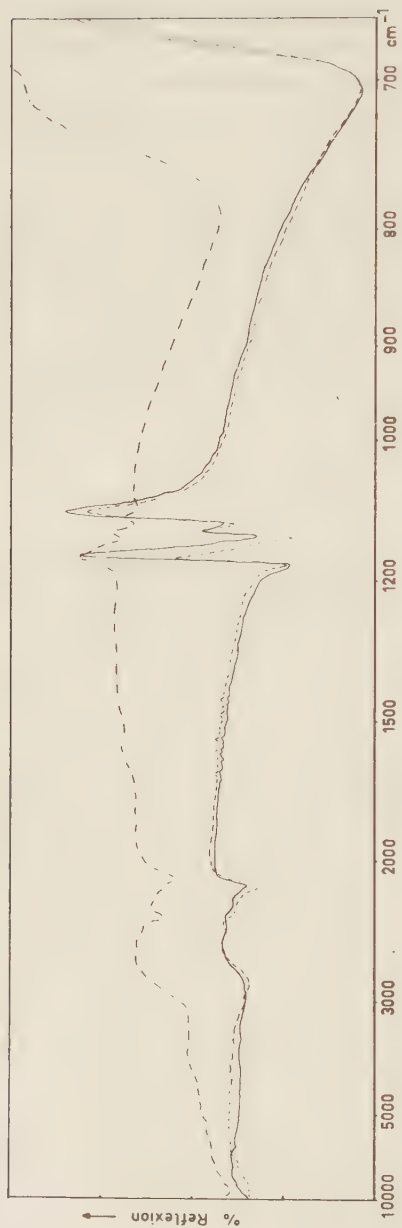


Abb. 8: IR-Reflexionsspektren eines Mangankristalls. [--- Fläche (001); — Fläche (110); ---- Fläche (210)]

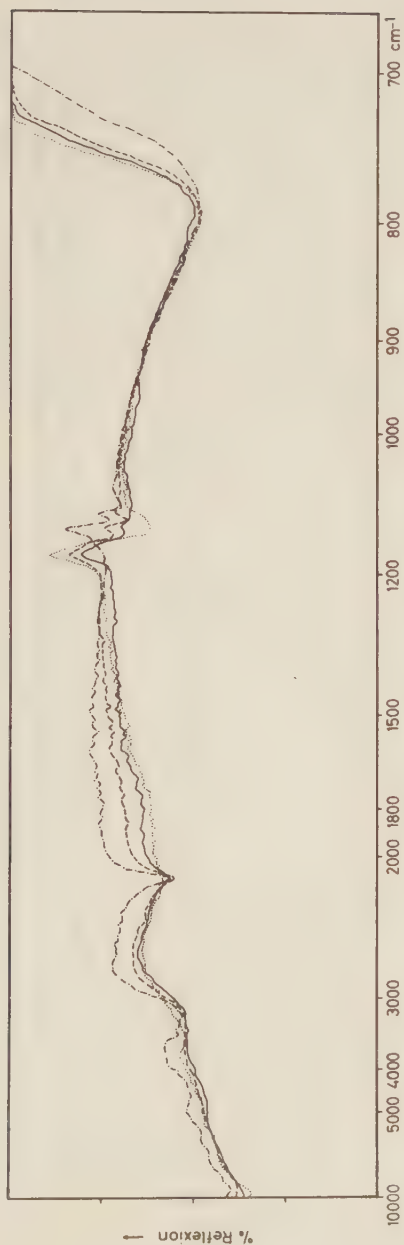


Abb. 9: IR-Reflexionsspektrum der (001)-Fläche eines Mangankristalls, betrachtet durch einen Polarisator. Kristallstellung 0°, 45°, 90° und 135° zum Polarisator.

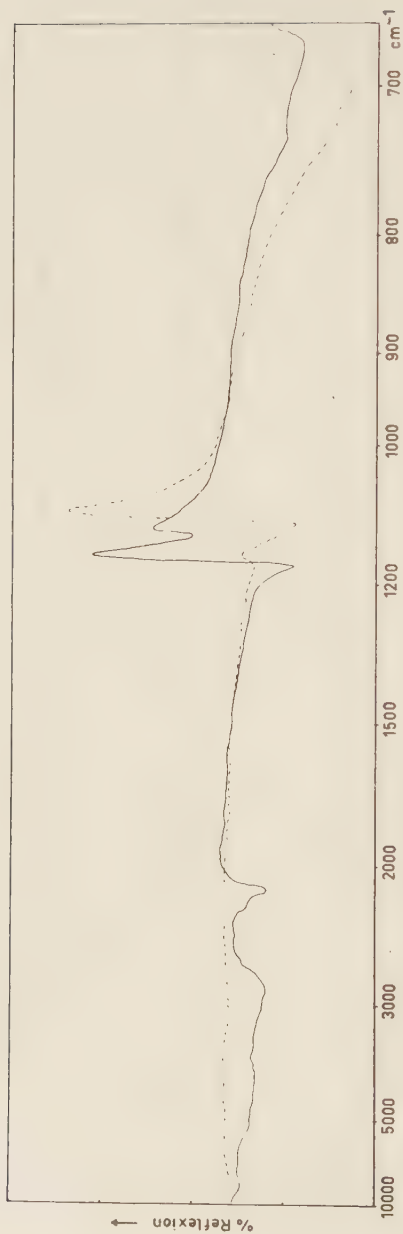


Abb. 10: IR-Reflexionsspektrum der (110)-Fläche eines Manganitkristalls, betrachtet durch einen Polarisator. Polarisatorstellung parallel und senkrecht zur c-Achse des Kristalls.

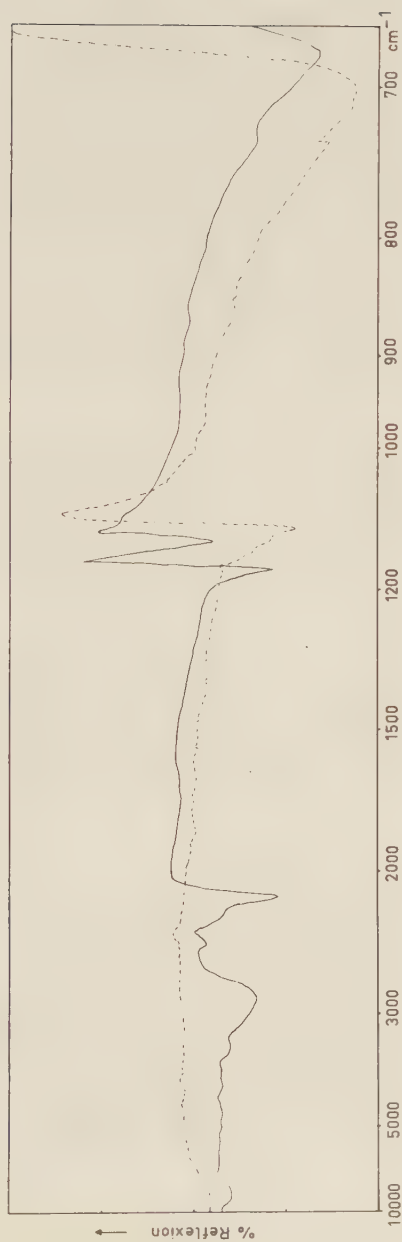


Abb. 11: IR-Reflexionsspektrum der (210)-Fläche eines Manganitkristalls, betrachtet durch einen Polarisator. Polarisatorstellung parallel und senkrecht zur c-Achse des Kristalls.

Intensität. Dies führt unter Berücksichtigung der Kristallstruktur zu der Annahme, daß diese Absorptionen auf OH-Valenzschwingungen zurückzuführen sind. Die Wachstumsfläche (001) hatte eine sehr viel geringere Qualität als die übrigen Flächen, was bei einem Vergleich der Reflexionsspektren in der Abb. 8 zu berücksichtigen ist. Schleifen und Polieren dieser Fläche führte zwar zu besseren Intensitäten, hatte aber ein Zusammenfallen der OH-Torsionsschwingungsbanden zu einer breiten Bande zur Folge. Ähnliche Effekte wurden bei der Aufnahme der IR-Absorptionsspektren von Kristalldünnschliffen vom Manganit beobachtet. Eine Betrachtung des an den Flächen (001), (110) und (210) reflektierten IR-Strahls durch eine Polarisationsvorrichtung (Abb. 9, 10 und 11) zeigt, daß die beiden ν_{OH} -Banden bei 2660 und 2070 cm^{-1} stets das gleiche Polarisationsverhalten aufweisen. Der Ursprung der Bande bei 1115 cm^{-1} , die den gleichen Wechsel der Intensität im polarisierten Licht zeigt, konnte nicht geklärt werden. Das Verhalten der Banden bei 1150 und 1085 cm^{-1} gegenüber polarisiertem IR-Licht in den Reflexionsspektren unterstützt ihre zuvor gegebene Zuordnung, und zwar der der Bande bei 1150 cm^{-1} zu einer OH-Torsionsschwingung senkrecht zur c-Achse, und der Absorptionsstelle bei 1085 cm^{-1} zu einer OH-Torsionsschwingung parallel zur c-Achse.

Da im Kristallgitter nur eine einzige Wasserstoffbrückenbindungs-länge, dafür aber 8 OH-Gruppen in der Einheitszelle vorliegen, könnte die Multiplizität der OH-Banden auf Kopplungseffekte zurückzuführen sein. Eine Aufspaltung durch Kopplung zwischen OH-Schwingungen sollte aber für einen, in partiell deuterierten Präparaten geeigneter Zusammensetzung isoliert vorliegenden, OH-Oszillator fast ganz verschwinden. Nach Messungen an Manganitproben mit wechselndem H/D-Verhältnis bleibt die

Frequenzlage von ν_{OH} bzw. ν_{OD} praktisch unverändert, während die τ_{OH} -Banden im weitgehend deuterierten Produkt bzw. die τ_{OD} -Banden in der kaum deuterierten Probe zu einer einzigen Bande zusammenfließen (Abb. 5). Nur die Aufspaltung der τ_{OH} -Banden wird somit durch Kopplung (in diesem Fall zwischen den OH-Torsionsschwingungen) verursacht. Für die Multiplizität der OH-Valenzschwingungsbanden muß eine andere Erklärung gesucht werden. Bei Temperaturen bis -170°C ändern sich die IR-Absorptionsspektren von $\gamma\text{-MnO}(\text{OH})$ und $\gamma\text{-MnO}(\text{OD})$ nur wenig. Dies schließt die von Cabannes-Ott (11) gegebene Deutung der bei 2070 cm^{-1} auftretenden starken Bande als Kombinationsschwingungsbände ($2660 - 590\text{ cm}^{-1}$) aus.

Im KBr- und im CsBr-Bereich treten sehr intensive Gitterschwingungsbanden auf. Eine Absorptionsstelle im noch ferneren Infrarot ist im Spektrum des Manganits bei 175 cm^{-1} zu beobachten, die beim $\gamma\text{-MnO}(\text{OD})$ aufgespalten, mit Maxima bei 190 und 175 cm^{-1} , ist.

Im $\text{InO}(\text{OH})$ sind die Lagen der In- und O-Atome durch Röntgenbeugung bestimmt worden (13). Raumgruppe D_{2h}^{12} , $Z = 2$. Im Kristallgitter vorliegende O...O-Abstände von $2,58\text{ \AA}$ werden als Wasserstoffbrücken gedeutet. Die angenommene Raumgruppe bedingt, daß das Proton entweder statisch oder dynamisch auf der Mitte der Wasserstoffbrücke liegt.

Diese Annahme steht im Einklang mit dem Ergebnis von Messungen der protonenmagnetischen Resonanz an polykristallinem $\text{InO}(\text{OH})$ bei 24°C . Es ergibt sich eine einfache Absorptionskurve mit einem zweiten Moment von $7,62\text{ Gauss}^2$, nach Abzug der Korrektur wegen Modulationsverbreiterung (11) (Modulationsamplitude = $1,0\text{ Gauss}$) ein zweites Moment von $7,37\text{ Gauss}^2$.

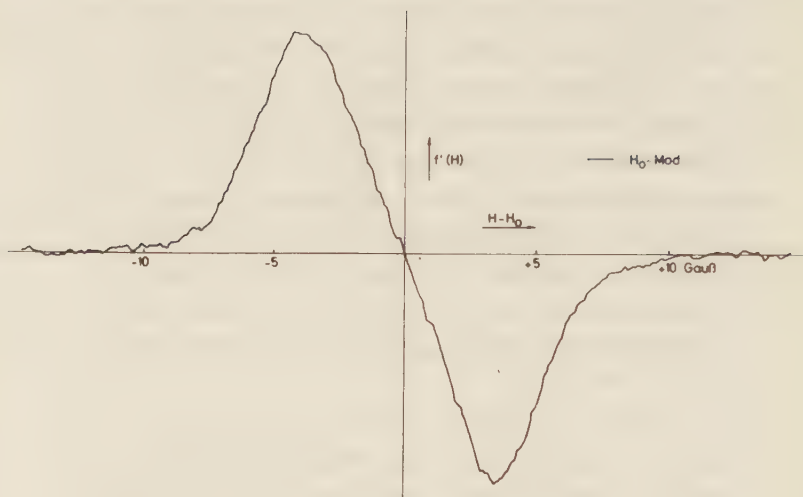


Abb.12: Erste Ableitung der ^1H -Kernresonanzabsorptionskurve von $\text{InO}(\text{OH})$ bei -136°C .

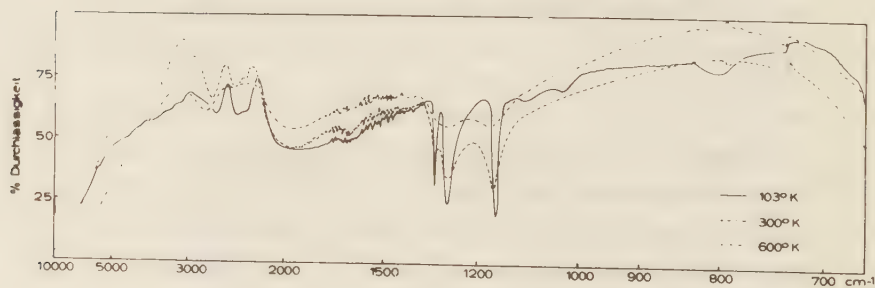


Abb.13: IR-Absorptionsspektren des $\text{InO}(\text{OH})$ (KBr-Pressling) bei verschiedener Temperatur.

Beim Vorliegen von polykristallinem Material errechnet sich nach Van Vleck (15) für ein starres Gitter das zweite Moment S nach der folgenden Gleichung:

$$\begin{aligned}
 S &= S_{\text{H-H}} + S_{\text{In-H}} \\
 &= \frac{6}{5} I_{\text{H}} (I_{\text{H}} + 1) g_{\text{H}}^2 \mu_{\text{o}}^2 N^{-1} \sum_{j,k} r_{jk}^{-6} \\
 &\quad + \frac{4}{15} I_{\text{In}} (I_{\text{In}} + 1) g_{\text{In}}^2 \mu_{\text{o}}^2 N^{-1} \sum_{j,f} r_{jf}^{-6}
 \end{aligned}$$

wobei noch das Häufigkeitsverhältnis von $^{113}\text{In}/^{115}\text{In}$ zu berücksichtigen ist.

- g_{H} : Kern-g-faktor des Protons
- I_{H} : Spin des Protons
- I_{In} : Spin der Indiumisotope
- N : Zahl der Moleküle in der Einheitszelle
- r_{jk} : Abstand zwischen dem j-ten und dem k-ten Proton
- r_{jf} : Abstand zwischen dem j-ten Proton und dem f-ten Indiumatom.

Wenn man die Protonen in die Mitte zwischen den Sauerstoffatomen mit dem Abstand von 2,58 Å placiert, ergibt sich mit dieser Formel ein theoretisches zweites Moment der Absorptionskurve von 7,34 Gauss², wenn man 32 H-H- und 30 In-H-Abstände berücksichtigt. Der Beitrag der restlichen Atome wurde durch ein Integral angenähert, was zu einem Wert von $S = 7,44 \text{ Gauss}^2$ führt.

Andere Modelle ergeben etwas höhere Werte von zweiten Momenten. Die Annahme von Protonenlagen wie im Manganit ergibt $S = 7,76 \text{ Gauss}^2$, die Einführung einer Spiegelebene parallel (001) $S = 7,76 \text{ Gauss}^2$ bzw. $7,81 \text{ Gauss}^2$, unter den

gleichen Bedingungen wie bei dem obigen Modell.

In dieser Rechnung wurden die Bewegungen der Protonen und der Indiumatome nicht berücksichtigt. Die Schwingungskorrekturen am zweiten Moment sind sehr schwierig abzuschätzen, da man dann nähere Angaben, insbesondere über die Art und Weise der Protonenbewegungen, benötigt. Weiter führt eine Messung des zweiten Momentes bei tiefen Temperaturen, da bei genügend tiefer Temperatur nur noch die Nullpunktsschwingungen angeregt sein sollten. Bei der Verfolgung der Abhängigkeit des zweiten Momentes von der Temperatur zeigt sich dann, daß das korrigierte zweite Moment bei -51°C auf $8,10 \text{ Gauss}^2$ ansteigt. Von -51°C bis zu der tiefsten erreichten Temperatur von -136°C ist keine weitere Änderung des zweiten Momentes der kernmagnetischen Absorptionskurve zu beobachten. Abb. 12 zeigt die Protonenresonanzkurve von $\text{InO}(\text{OH})$ bei -136°C .

Die Zunahme des zweiten Momentes wird auf eine Abnahme der Beweglichkeit der Protonen zurückgeführt. Nach Debye-Scherrer-Aufnahmen ist zwischen Raumtemperatur und -140°C eine Strukturumwandlung erster Ordnung nicht erkennbar.

IR-Absorptionsspektren von $\text{InO}(\text{OH})^+$ von $+25^{\circ}\text{C}$ bis -170°C zeigen im Bereich der OH-Valenzschwingungen Banden mit Maxima bei etwa 2680 , 2421 und 1923 cm^{-1} . Die Größe der Frequenzdifferenz schließt unter der Annahme der Raumgruppe D_{2h}^{12} und der Tatsache, daß sich die Frequenzlage in partiell deuterierten Präparaten nicht verändert, eine Erklärung für die Multiplizität der Banden durch Schwingungskopplung aus.

+ Für erste orientierende Messungen lag ein polykristallines Präparat (ca. 10 mg) von A. N. Christensen, Aarhus, vor, für das ich ihm großen Dank schulde.

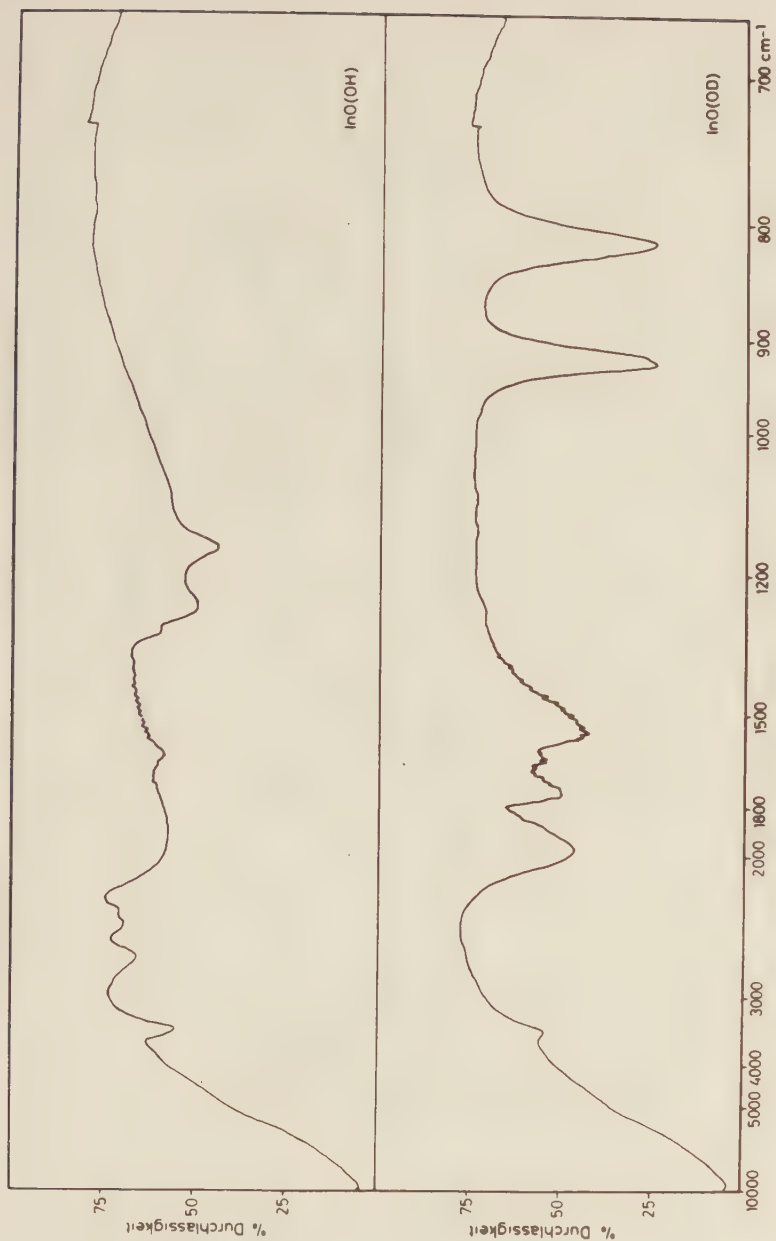


Abb.14: IR-Absorptionsspektren von InO(OH) und InO(OD) von 10000 bis 700 cm^{-1}

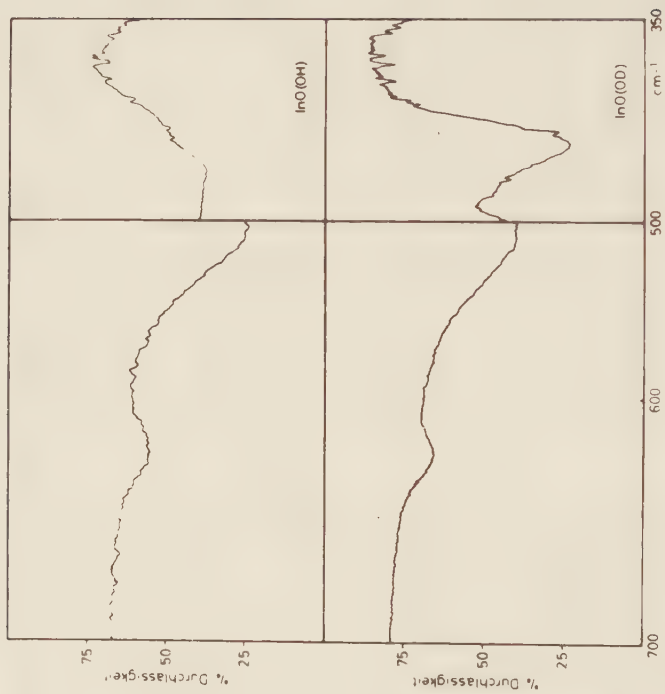


Abb.15: IR-Absorptionsspektren von InO(OH) und InO(OD) im Gitterschwingungsbereich.

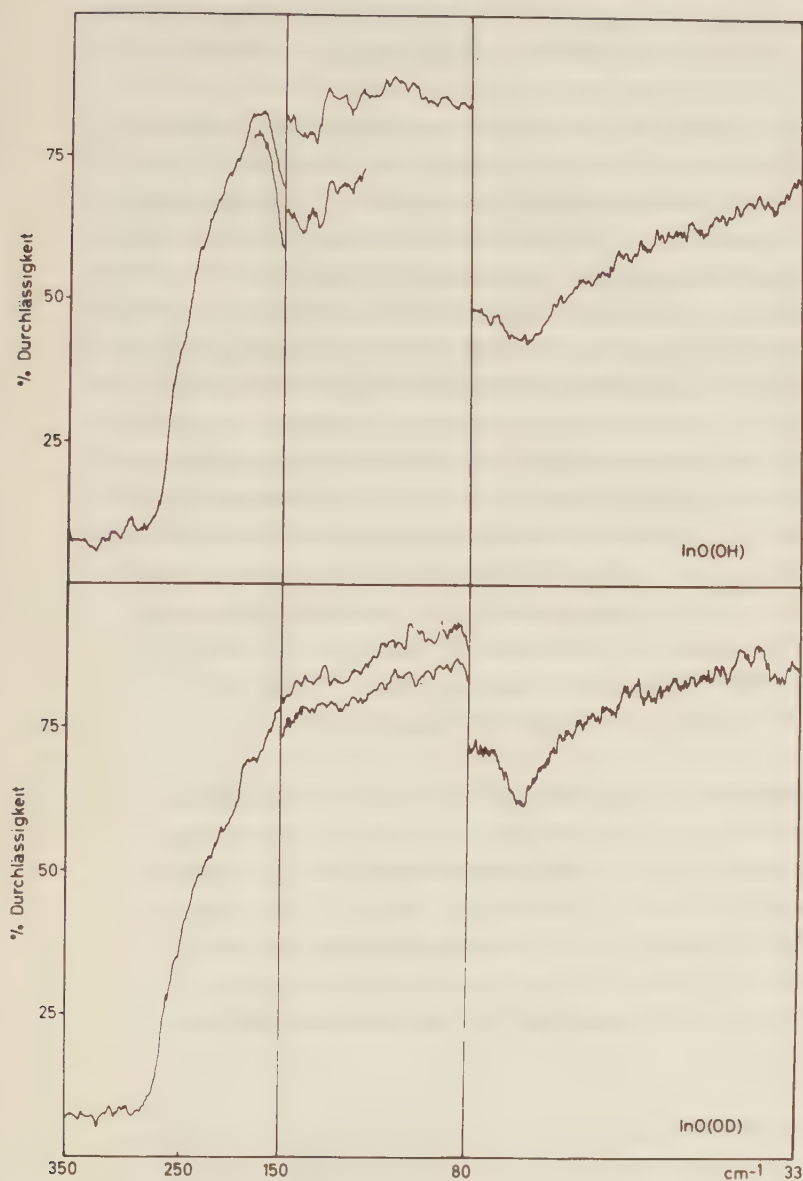


Abb.16: IR-Absorptionsspektren von $\text{InO}(\text{OH})$ und $\text{InO}(\text{OD})$ im fernen Infrarot. Die Absorption bei ca. 70 cm^{-1} rührt von den Polyäthylenküvettenfenstern.

InO(OD), das mit InO(OH) nach Debye-Scherrer-Aufnahmen isomorph ist, zeigt breite OD-Valenzschwingungsbanden bei etwa 1915, 1683 und 1475 cm^{-1} (Abb. 14).

IR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen zeigen eine besonders starke Temperaturabhängigkeit der Bande bei 2421 cm^{-1} bei InO(OH) bzw. 1625 cm^{-1} beim InO(OD). Mit abnehmender Temperatur nimmt die Intensität dieser Absorptionen im Vergleich zu den übrigen sehr stark zu. In einem bei $+70^{\circ}\text{C}$ aufgenommenen IR-Spektrum von InO(OH) ist die Bande bei 2421 cm^{-1} kaum noch erkennbar. (Abb. 13). Im Frequenzbereich von ca. 1300 bis 1100 cm^{-1} tritt im IR-Spektrum von InO(OH) eine Bandengruppe auf, die im Spektrum von InO(OD) um einen Faktor von etwa 1,3 nach kleineren Wellenzahlen verschoben erscheint. Diese Banden sind wohl im wesentlichen auf OH- bzw. OD-Torsionsschwingungen zurückzuführen. Weitere Absorptionsstellen im noch fernerem Infrarotbereich ändern ihre Frequenzlage bei einer Deuterierung kaum, sie werden daher Gitterschwingungen zugeordnet. Nur eine beim InO(OH) erscheinende Doppelbande bei 143 und 137 cm^{-1} ist beim InO(OD) nicht mehr erkennbar (Abb. 16).

Wenn man die beim InO(OH) im ^1H -Kernresonanzspektrum beobachtete Unstetigkeit des zweiten Moments der Absorptionskurve bei -51°C über die Beziehung $kT = \frac{hc}{\nu}$ in Wellenzahlen umrechnet, erhält man ca. 150 cm^{-1} . Man könnte die Doppelbande im IR-Spektrum des InO(OH) bei 143 und 137 cm^{-1} auch aus diesem Grunde mit einer langsamen Protonenschwingung in der Wasserstoffbrücke in Beziehung bringen.

Im Falle des Chromoxydhydroxydes, CrO(OH), wird die sehr breite Bande mit einem Maximum der Absorption bei ca.

1650 cm^{-1} von Snyder und Ibers (16) auf OH-Valenzschwingungen zurückgeführt und die Bande bei 1202 cm^{-1} OH-Torsionsschwingungen zugeordnet. Neutronenbeugungs- (17) und ^1H -Kernresonanzmessungen (18) ergaben, daß sich im $\text{CrO}(\text{OH})$ das Proton auf der Mitte der O...O-Verbindungs-länge von $2,49\text{ \AA}$ aufhält, $R_3\text{m}$, $Z = 1$ (19). Von Snyder und Ibers wird angenommen, daß sich das Proton in der OHO-Brücke auf einer symmetrischen Potentialkurve mit zwei Minima bewegt. Die Barriere zwischen den Minima soll sehr gering oder nicht vorhanden sein, so daß sich das Proton rasch zwischen beiden bewegen kann und somit effektiv auf der Mitte der Wasserstoffbrücke sitzt. Bei höheren Wellenzahlen tritt eine weitere breite Bande von geringerer Intensität mit einem Maximum der Absorption bei ca. 2700 cm^{-1} auf. Diese Bande ist in den von Snyder und Ibers bei -196°C aufgenommenen Spektren zumindest angedeutet. Sie ist aber nicht diskutiert worden.

III. Interpretation der ν_{OH} -Banden.

Bei einem Vergleich der Infrarotabsorptionsspektren fester Hydroxyde mit mittelstarker bis sehr starker Wasserstoffbrückenbindung und nur einer einzigen $\text{O}_{\text{I}}-\text{H} \dots \text{O}_{\text{II}}$ -Bindungslänge im Kristallgitter fällt auf, daß im "OH-Valenzschwingungsbereich" im wesentlichen 2 Bandengruppen auftreten mit Maxima bei $3000 \pm 300 \text{ cm}^{-1}$ und $2000 \pm 300 \text{ cm}^{-1}$. Dies verdeutlicht Abb. 1. Die integrale Intensität der in diesem Bereich auftretenden Banden hängt offensichtlich von der Stärke der Wasserstoffbrückenbindung ab. Bei kurzen $\text{O}_{\text{I}}-\text{H} \dots \text{O}_{\text{II}}$ -Brücken ist die Absorption bei $2000 \pm 300 \text{ cm}^{-1}$ stärker, bei langen ist es umgekehrt.

In den entsprechenden deuterierten Verbindungen liegen die Absorptionsstellen der OD-Streckschwingungen bei $2100 \pm 300 \text{ cm}^{-1}$ und $1500 \pm 300 \text{ cm}^{-1}$. (Die OD-Torsionsschwingungen sind etwa zwischen 900 bis 300 cm^{-1} zu finden.) Auch bei den deuterierten Verbindungen ist eine deutliche Abhängigkeit der Intensität der in den Bereichen bei $2100 \pm 300 \text{ cm}^{-1}$ und $1500 \pm 300 \text{ cm}^{-1}$ vorkommenden OD-Banden von der O-D...O-Bindungslänge festzustellen. Ebenso wie bei den protonenhaltigen Verbindungen sind bei den langen O-D...O-Brücken die Banden im höherfrequenten Gebiet intensiver, während sie bei den 2,55 Å langen O-D...O-Bindungen im CrO(OD) (17 und 16) etwa gleiche Intensität in beiden Gebieten erreichen.

Interessant ist auch ein Vergleich der relativen Intensitäten zwischen den ν_{OH} - und ν_{OD} -Banden der protonenhaltigen bzw. deuterierten Verbindungen. Beim Chromoxydhydroxyd, CrO(OH) , tritt eine starke Bande mit einem Schwerpunkt bei 1650 cm^{-1} auf und eine schwache bei 2700 cm^{-1} . In der deute-

rierten Form $\text{CrO}(\text{OD})$ sind die Banden von ungefähr gleicher Intensität. Ein gleicher Wechsel der Intensitätsverhältnisse findet zwischen $\text{InO}(\text{OH})$ und $\text{InO}(\text{OD})$ statt. Die im $\text{MnO}(\text{OH})$ ungefähr gleich intensiven ν_{OH} -Banden bei 2660 und 2070 cm^{-1} werden im $\text{MnO}(\text{OD})$ durch eine starke ν_{OD} -Bande bei 2100 cm^{-1} und eine erheblich schwächere Bande bei 1544 cm^{-1} ersetzt. Trotz der nicht ganz vollständigen Deuterierung ist dieser Effekt sehr auffällig. Vom Diaspor ist die deuterierte Form nicht gut bekannt. Doch bei ähnlichen Verbindungen, wie beispielsweise dem $\text{GaO}(\text{OH})$, sind die in den OH-gruppenhaltigen Substanzen bei ca. 2000 cm^{-1} auftretenden Banden in den deuterierten Formen an den entsprechenden Stellen sehr viel schwächer zu finden.

Da im Kristallgitter der in Abb. 1 angeführten Hydroxyde nur eine einzige Wasserstoffbrückenbindungslänge vorliegt, wäre, wenn die OH-Gruppen isoliert voneinander betrachtet werden, auch nur eine IR-aktive OH-Valenzschwingung zu erwarten. Kopplung zwischen diesen Schwingungen kann zum Auftreten mehrerer OH-Valenzschwingungsbanden führen. Nach Messungen an partiell deuterierten Präparaten ist aber OH-Dipol-Dipol-Kopplung für das Erscheinen eines "Dublets" mit Banden bei etwa 3000 bzw. ca. 2000 cm^{-1} nicht verantwortlich, wie oben ausgeführt wurde. Ebenso konnte die Annahme der Absorptionsstellen als Differenztöne zwischen OH-Valenz- und anderen Schwingungen durch Messung der Infrarotabsorptionsspektren bei tiefen Temperaturen ausgeschlossen werden, da diese Banden bei genügend tiefen Temperaturen stark an Intensität verlieren sollten.

Die ersten Obertöne der OH-Torsionsschwingungen bei ca. 800 bis 1300 cm^{-1} in diesen Verbindungen mit mittelstarker bis starker Wasserstoffbrückenbindung fallen in den Bereich

bei ca. 2000 cm^{-1} . Es ist zu erwarten, daß sie auch in irgendeiner Form, eventuell verstärkt durch Fermiresonanz, zu der IR-Absorption in diesem Gebiet beitragen werden. Wenn auch durch IR-Messungen an orientierten Kristallen mit polarisiertem Licht unter Berücksichtigung der Kristallstruktur ausgeschlossen werden kann, daß es sich bei den Banden um $2000 \pm 300\text{ cm}^{-1}$ um direkte Abkömmlinge von OH-Torsionsschwingungen handelt, so besteht doch die Möglichkeit, daß sie Produkte einer Wechselwirkung zwischen ν_{OH} und den ersten Obertönen der τ_{OH} -Schwingungen sind. Denn bei diesen Resonanzeffekten wird auch das Symmetrieverhalten eine Mischung aus den Symmetrieverhältnissen der isolierten Schwingungszustände. (20) Eine Erklärung für die größere Zahl von OH-Banden im OH-Valenzschwingungsgebiet als nach den Auswahlregeln zulässig, durch die Annahme von Resonanzeffekten zwischen einer eigentlichen ν_{OH} -Schwingung bei ca. 3000 cm^{-1} und ersten Obertönen der τ_{OH} -Schwingung erscheint aber beispielsweise beim Diaspor unwahrscheinlich, da zwischen diesen Schwingungen Energiedifferenzen von einigen 100 cm^{-1} auftreten. Das Auftreten von Fermiresonanz wird im allgemeinen nur bei einer fast exakten Übereinstimmung der Absorptionsfrequenzen der in Frage kommenden Schwingungen erwartet, wenn diese außerdem zu derselben Schwingungsrasse gehören (20). Eine derartige Wechselwirkung sollte daher höchstens bei dem einen oder anderem Hydroxyd zum Auftreten eines "Dubletts" führen. Der günstigste Fall läge wohl beim Manganit vor. Die Erklärung des "Dubletts" bei einer größeren Zahl von Verbindungen bei ca. $2000\text{ und }3000 \pm 300\text{ cm}^{-1}$ wird mit Fermiresonanz zwischen der OH-Streckschwingung und den ersten Obertönen der OH-Torsionsschwingung allein nicht möglich sein.

Ein weiteres Modell, das zur Klärung dieser Probleme herangezogen werden kann, beruht auf der Annahme von Doppel-minimumpotentialen für eine Protonenbewegung in der O-H...O-Verbindungsline. Denn es ist eine durchaus plausible Annahme, daß das Proton in der $O_I-H...O_{II}$ -Brücke auch am O_{II} -Atom ein Minimum der potentiellen Energie vorfindet. Protonenübergänge in ein zweites Minimum sind zur Erklärung der Eigenschaften einiger Ferroelektrika (z. B. KH_2PO_4) diskutiert worden (21, 22, 23 und 24). Die Wechselwirkung zwischen den Energiezuständen in den beiden Potentialminima, die bei einer Tunnelbewegung der Protonen in der Wasserstoffbrücke auftritt, führt zu einer größeren Zahl von Absorptionsstellen im Infrarotspektrum, als nach den Auswahlregeln für einen klassischen OH-Oszillator zu erwarten sind. Berechnungen für isolierte OHO-Oszillatoren sind insbesondere von Somorjai und Hornig (25, 26) für die Lage und Intensität von IR-aktiven Übergängen bei einer Schwingung des Protons in der Richtung der O...O-Verbindungsline durchgeführt worden. Dabei wurde die Entfernung l zwischen den beiden Potentialmulden auf 0.70 Å festgelegt unter Variation der Höhe des Potentialberges (V_{max}) dazwischen und der Differenz der Tiefe beider Minima (V^x). Abb. 17 zeigt zur Erklärung der Parameter eine der von Somorjai und Hornig angenommenen Potentialkurven für das Proton in Richtung der O...O-Verbindungsline. Für eine symmetrische Potentialkurve mit $V^x = 0$ sind dann im OH-Valenzschwingungsbereich zwei Banden und im fernen Infrarot eine Bande zu erwarten. Letztere verliert beim Deuterieren an Intensität, wenn man eine vernünftige Höhe des Potentialberges von einigen tausend Wellenzahlen annimmt. Bei leicht asymmetrischem Potentialverlauf sind nach diesem Modell vier Übergänge erlaubt, deren Frequenzen im OH-Valenzschwingungsbereich liegen. Unter Berücksichtigung der Bandenbreite können diese allerdings zu einer geringeren Anzahl von Banden zu-

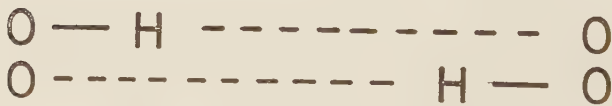
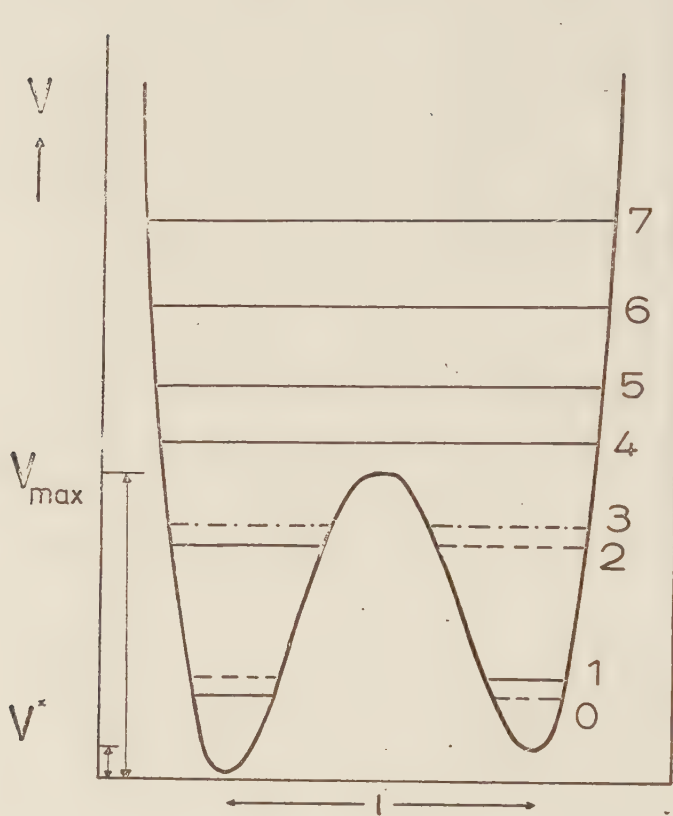


Abb. 17: Schematische Darstellung der Form der Potentialfunktion für eine asymmetrische Wasserstoffbrücke. (nach Somorjai und Hornig)

sammenfallen. Die Intensitäten und Lagen der Absorptionsstellen sind dabei stark von der Wahl der Parameter l , $V_{\max}$ und V^x abhängig. Bei Neutronenbeugungsmessungen sind für den Manganit eine O_I -H... O_{II} -Distanz von $2,58 \pm 0,021$ Å und ein O_I -H-Abstand von $1,02 \pm 0,002$ Å gefunden worden. Es ist anzunehmen, daß, wenn vorhanden, die Entfernung des zweiten Minimums zum benachbarten Sauerstoff von ungefähr der gleichen Größe ist wie der O_I -H-Abstand. Damit ergibt sich ein Abstand der Minima voneinander von ca. 0,54 Å. Diese Rechenergebnisse sind wegen der starken Abhängigkeit der Terme von l nur qualitativ auf starke Wasserstoffbrücken anwendbar.

Im Falle des Diaspors mit einer O_I -H... O_{II} -Bindungslänge von 2,65 Å und einer O_I -H-Distanz von 1,005 Å würde sich ein Abstand der Potentialmulden in der angenommenen Größe ergeben, in der Annahme, daß das zweite Minimum sich in der gleichen Entfernung von O_{II} befindet wie das erste O_I , und die Nichtlinearität der Wasserstoffbrücke übersehen wird. Es findet sich dann auch bei den Modellen mit stark asymmetrischen Potentialverlauf ($V_{\max} = 7000$, $V^x = 1000 \text{ cm}^{-1}$) ein Beispiel, wo zumindest im OH-Valenzschwingungsbereich ungefähr die gleichen Bandenlagen und Intensitäten angegeben werden, wie sie beim Diaspor gefunden wurden. Eine genaue Übereinstimmung von berechneten und beobachteten Frequenzen ist auch nicht zu erwarten. Einmal gibt es sehr viel mehr Kombinationen zwischen $V_{\max}$ und V^x , als berechnet wurden, und zum anderen muß auch der Einfluß der Kationen berücksichtigt werden, wie der Unterschied der Spektren von InO(OH) und V-MnO(OH) zeigt. Diese beiden Verbindungen unterscheiden sich in der Hauptsache in der Art des Kations. Die Strukturen sind nach Röntgenbeugungsuntersuchungen sehr ähnlich (12, 13). Der

in der Arbeit von Somorjai als Kriterium für Protonen in asymmetrischen Doppelninimumpotentialfeldern angegebene Intensitätswechsel der intensivsten Banden beim Ersatz der Protonen durch Deuteronen findet sich sehr ausgeprägt in den IR-Spektren von $\text{CrO}(\text{OH})$, $\gamma\text{-MnO}(\text{OH})$ und $\text{InO}(\text{OH})$ gegenüber $\text{CrO}(\text{OD})$, $\gamma\text{-MnO}(\text{OD})$ und $\text{InO}(\text{OD})$. Diese Anomalie ist besonders ausgeprägt für Energieniveaus in der Nähe der Spitze des Potentialberges V_{max} . Es ist also damit zu rechnen, daß die Höhe der Potentialschwelle zwischen den Energieminima in diesen drei Verbindungen in der Größenordnung von $3500 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ ist, wie sie auch von Ibers und Snyder für das DCrO_2 angenommen wurde (16). Außerdem ist eine Bande zu erwarten, die sich beim Ersatz der OH-Gruppen durch OD-Gruppen in ihrer Lage wenig verändert, dafür aber in der deuterierten Verbindung mit sehr verminderter Intensität auftritt. Die Frequenz dieses Überganges soll etwa dem Unterschied der Tiefe beider Potentialmulden V^x entsprechen. Derartige Absorptionsstellen wurden beim $\text{InO}(\text{OH})$ im fernen Infrarot bei 137 und 143 cm^{-1} und beim Manganit bei 175 cm^{-1} gefunden. Die Bande bei 175 cm^{-1} , die beim $\gamma\text{-MnO}(\text{OD})$ gemessen wurde, stammt wahrscheinlich von einem geringen Rest von Protonen, während die Bande bei 190 cm^{-1} den OD-Gruppen zuzuschreiben ist. Eine Absorption von IR-Quanten dieser Größe ist mit dem energetisch günstigsten Tunnelübergang des Protons in einer asymmetrischen O-H...O-Brücke verbunden.

Blinic und Svetina (22) haben für ferroelektrische Kristalle vom KH_2PO_4 -Typ niederfrequente Protonenschwingungen in der O-H...O-Brücke zur Erklärung der Eigenschaften dieser Verbindungen angenommen. Ihre Berechnungen kommen zu dem Schluß, daß die niederfrequenten Banden nicht nur bei einer Deuterierung, sondern auch unterhalb der Curietemperatur

ihre Intensität verlieren müßten. Diese Annahmen sollten auch für die hier untersuchten Stoffe $\text{InO}(\text{OH})$ und $\gamma\text{-MnO}(\text{OH})$ gelten. Dies steht im Gegensatz zu den Berechnungen von Somorjai und Hornig, die fanden, daß die Intensität dieser niederfrequenten Banden temperaturunabhängig sein soll (25). Eine Nachprüfung der Gültigkeit beider Modelle wäre durch die Untersuchung der IR-Absorption bei tiefen Temperaturen (hier unter -50°C) im fernen Infrarot möglich.

Blinc und Hadzi (12, 21) haben ebenfalls auf der Grundlage von Doppelminimumpotentialen die Lage der ν_{OH} -Schwingungsbanden als Funktion des $\text{O}_{\text{I}}\text{-H}\dots\text{O}_{\text{II}}$ -Abstandes berechnet. Bei symmetrischem Potentialverlauf sollten danach zwei IR-aktive und zwei Raman-aktive Übergänge im ν_{OH} -Grundschwingungsbereich erlaubt sein. Bei unterschiedlicher Tiefe beider Minima sind alle vier Übergänge infrarotaktiv. Nach diesen Rechnungen ist bei einem Minimum-zu-Minimum-Abstand von 0,54 Å eine Aufspaltung von ca. 360 cm^{-1} zu erwarten. Gefunden wurde beim $\gamma\text{-MnO}(\text{OH})$ eine Differenz von 590 cm^{-1} . Durch eine geringe Variation der Größe des $\text{O}_{\text{I}}\dots\text{O}_{\text{II}}$ -Abstandes noch innerhalb der Fehlergrenze der Neutronenbeugungsanalyse von Manganit kann man zu einem der experimentell gefundenen Aufspaltung vergleichbaren Wert kommen. Bei diesen Berechnungen muß wiederum bedacht werden, daß nur isolierte $\text{O}_{\text{I}}\text{-H}\dots\text{O}_{\text{II}}$ -Gruppen betrachtet wurden und weder der Einfluß der Kationen noch der übrigen Schwingungen, insbesondere der Bewegungen der Sauerstoffatome, berücksichtigt worden ist.

Die Annahme von Doppelminimumpotentialen für ein Proton in der $\text{O-H}\dots\text{O}$ -Brücke erklärt zwanglos das gleichartige Polarisationsverhalten der Schwingungen im OH-Valenzbereich. Ebenso liefern diese Modelle eine Erklärung für das Vorkommen von Absorptionsbanden im fernen Infrarot, deren Intensität

bei einer Deuterierung stark abnimmt. Die Forderung von Doppelminimumpotentialen hat aber auch Konsequenzen für die Lage der Protonen im Kristallgitter von festen Hydroxyden mit starker Wasserstoffbrückenbindung. Bei Potentialfeldern mit gleich tiefen Mulden wird die Wahrscheinlichkeit, daß ein Proton an einer bestimmten Stelle anzutreffen ist, am Ort der beiden Minima je ein gleich großes Maximum besitzen. Es wird nicht zu unterscheiden sein, an welchem Sauerstoffatom sich das Proton befindet. Die Neutronenbeugungsanalyse, mit der die Lage von Protonen festgelegt werden kann, sollte daher je nach der Entfernung zwischen den Potentialmulden entweder eine in Richtung der O...O-Verbindungsachse verschmierte Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Protons oder zwei Lagen für das Proton zwischen den beiden Sauerstoffatomen zeigen. Für viele Kristallgitter mit ausgeprägter Molekülstruktur, die innermolekulare Wasserstoffbrücken enthalten, ist eine solche Situation evident. Die Neutronenbeugungsanalysendaten werden auch in entsprechender Weise interpretiert (26). Die hier behandelten Oxydhydroxyde sind mehr als ionisch aufgebaute Strukturen aus dreiwertigen Kationen und O_I -H... O_II -Gruppen aufzufassen. Es ist bei diesen Verbindungen nicht anzunehmen, daß die Bewegungen der Protonen in den O-H...O-Einheiten schon aus Gründen der Ladungsverteilung unabhängig voneinander erfolgen. Das wird sich zumindest in einer Asymmetrie der Doppelminimumpotentiale bemerkbar machen. Bei geringerer Asymmetrie V^x und nicht zu hoher Potentialbarriere V_{max} ist auch eine ungeordnete Bewegung der Protonen zu erwarten. Neutronenbeugungsanalysen legen diesen Fall für das $\text{CrO}(\text{OH})$ nahe (17). Andererseits fand man für das $\text{CrO}(\text{OD})$ ebenso wie beim Manganit, daß das Proton an bestimmte Sauerstoffatome gebunden ist (17, 10). Zu diskutieren ist auch eine domänenweise synchronisierte Tunnelbewegung der Protonen, wie sie

von Reid für das KH_2PO_4 vorgeschlagen wurde (27). Die Raumgruppe bleibt bei diesem Prozess die gleiche, wie man sie für feste Protonenlagen ohne Tunnelbewegung anzunehmen hat. Neutronenbeugungsanalysen von polykristallinen Pulvern, wie sie für $\text{CrO}(\text{OD})$ und $\gamma\text{-MnO}(\text{OH})$ vorliegen, können daher keine Anhaltspunkte für geordnete Tunnelbewegungen des Protons in der $\text{O-H}\dots\text{O}$ -Brücke zwischen beiden Potentialmulden ergeben. Eine genaue Analyse von Neutronenbeugungsmessungen an Einkristallen als Funktion der Temperatur könnte über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Protonen und damit auch über die Art der Potentialfläche in der Wasserstoffbrücke Auskunft geben. Wenn die Potentialbarriere und die Asymmetrie sehr groß sind, wie es in Verbindungen mit mittleren Wasserstoffbrückenbindungslängen der Fall sein wird, ist nur eine eindeutige Protonenlage möglich. Ein Beispiel ist der untersuchte Diaspor. Mit Neutronenbeugungsmessungen an Einkristallen konnte hier die Lage der Protonen festgelegt werden (8). Für die Deutung der OH-Valenzschwingungsbanden spielen aber auch die Störungen der angeregten Niveaus, die durch ein höhergelegenes zweites Minimum verursacht werden, eine Rolle. In den Verbindungen wie $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$, $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$, $\text{GaO}(\text{OH})$, die ein ähnliches Spektrum wie der Diaspor liefern, wird ebenso wie bei diesem für das Proton ein asymmetrisches Doppelminimumpotentialfeld mit einer Asymmetrie $V^x \gg kT$ bei Raumtemperatur auftreten. Eine Tunnelbewegung wird bei Zimmertemperatur deshalb auch nur in einer verschwindend geringen Zahl angeregt sein, so daß es für die Neutronenbeugung weit unter der Nachweisgrenze liegt.

IV. Präparation der Proben

a) Manganit

Die Darstellung von polykristallinem Manganit, γ - $\text{MnO}(\text{OH})$, erfolgte nach einer Vorschrift von Feitknecht und Marti (28) mit einer zusätzlichen hydrothermalen Nachbehandlung bei 150°C . Eine Lösung von 2,2 g $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 350 ml Wasser wurde mit 3,4 ml einer 30%-igen H_2O_2 -Lösung versetzt. Unter guter Durchmischung mit einem Rührmotor wurden 50 ml einer 0,2 molaren Ammoniaklösung hinzugefügt und die Temperatur zum Siedepunkt gesteigert. Es fiel ein dunkelbrauner Niederschlag aus, der nach gründlichem Waschen mit zwei Litern heißem destilliertem Wasser bei 60°C im Hochvakuum getrocknet wurde. Die erhaltene Substanz zeigte ein mehr verwaschenes Debye-Scherrer-Diagramm, das Ähnlichkeit in der Anordnung der Linien mit einem Röntgenbeugungsdiagramm von Manganit (Ilfeld im Harz) aufwies. Die Behandlung einer wässrigen Suspension dieses Präparates bei 150°C auf die Dauer einer Woche im Bombenrohr brachte eine erheblich bessere Kristallinität des Produkts, was sich in einer größeren Schärfe der Linien im Röntgenpulverdiagramm bemerkbar machte. Nach dieser Behandlung war kein Unterschied in den Debyogrammen von natürlichem Manganit (Ilfeld/Harz) und dem synthetischen γ - $\text{MnO}(\text{OH})$ festzustellen. Eine Erhöhung der Temperatur im Einschlußrohr auf 200°C führte zu einer Zersetzung des Manganits. Ausgehend von der Beobachtung der Vergrößerung der Kristallite bei einer Erhitzung in Wasser von 150°C wurde das Verfahren zur Herstellung der entsprechenden deuterierten Verbindungen $\text{MnO}(\text{OH})_x(\text{OD})_{1-x}$ bzw. $\text{MnO}(\text{OD})$ gewählt. Nach einer Behandlung des im Hochvakuum getrockneten Rohproduktes mit deuteriumhaltigem Wasser bei 150°C im Bombenrohr ergaben sich deuterierte Substanzen der Zusammen-

setzung $\text{MnO}(\text{OH}, \text{D})$. Das Verhältnis von schwerem zu leichtem Wasser betrug jeweils 1:4, 1:3, 1:2 und 1:1. Eine Umsetzung mit reinem schwerem Wasser brachte die Darstellung von sehr hoch deuteriertem Manganit, der das gleiche Debye-Scherrer-Diagramm aufwies wie der natürliche Manganit. Der so gewonnene deuterierte Manganit tauscht mit normalem Wasser nur sehr langsam aus.

b) $\text{InO}(\text{OH})$

Die Herstellung von Indiumoxydhydroxyd, $\text{InO}(\text{OH})$, folgte einer Vorschrift von Roy und Shafer (29). Indiumhydroxyd puriss. Fluka wurde in einem Silbertiegel drei Tage lang mit Wasser in einer Stahlbombe auf 330°C erhitzt. Der erreichte Druck lag bei ca. 230 at. Die Herstellung von $\text{InO}(\text{OD})$ erfolgte nach dem gleichen Prinzip unter Verwendung von schwerem Wasser anstelle des leichten, da beobachtet worden war, daß das verwendete $\text{In}(\text{OH})_3$ in der Wärme mit schwerem Wasser die OH-Gruppen austauscht. Die partiell deuterierten Proben wurden in entsprechender Weise unter Benutzung von Gemischen aus leichtem und schwerem Wasser dargestellt. Die Identifizierung der Verbindungen geschah nach Debye-Scherrer-Diagrammen nach Vergleich mit den von Roy und Shafer (29) bzw. von Christensen, Gronbaek und Rasmussen angegebenen Werten (13).

c) $\text{CrO}(\text{OH})$

Chromoxydhydroxyd, $\text{CrO}(\text{OH})$, entstand nach einer Vorschrift von Snyder und Ibers (16) durch Erhitzen einer Lösung von 10 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und einer Spur CrO_3 in 25 ml Wasser auf 200°C in einem zugeschmolzenen Bombenrohr. Nach einer Reaktionsdauer von einer Woche wurde das Einschlußrohr nach

dem Abkühlen geöffnet und die gebildeten Kristalle sorgfältig mit destilliertem Wasser gewaschen. Die Substanz wurde bei 80°C getrocknet.

V Untersuchungsmethodik

Die IR-Absorptionsspektren im Bereich von 10000 bis 285 cm^{-1} wurden mit einem Doppelstrahlstrahlspektrometer der Firma E. Leitz, Wetzlar, aufgenommen. Als Dispersions-elemente dienten ein NaCl-Prisma für den Bereich von 10000 bis 750 cm^{-1} , ein KBr-Prisma von 800 bis 450 cm^{-1} und ein Echelettegitter mit einer Blazewellenlänge von 30μ zwischen 500 und 285 cm^{-1} . Als Einbettungsmittel für die untersuchten Substanzen kamen KBr, Nujol bzw. Fluorcarbon-öl infrage. Für den NaCl-Bereich wurden bei den abgebildeten Spektren KBr als Einbettungsmittel vorgezogen, da sich die Streueffekte wegen des geringeren Unterschieds der Brechungs-indizes nicht so stark bemerkbar machten wie bei den anderen Einbettungsmitteln. Banden bei 3400 und 1630 cm^{-1} stammen vom Wassergehalt der Mineralien bzw. des KBr. Die Wasser-bande ist im Spektrum des Diaspor als Schulter der ν_{OH}^- Bande des $\alpha\text{-AlO(OH)}$ ausgebildet. Die Einwaagen lagen bei 4 mg Substanz pro 1, 2 g KBr für die Aufnahmen im NaCl-Bereich bei Zimmertemperatur und höheren Temperaturen und 2 mg auf die gleiche Menge KBr für Aufnahmen bei tiefer Temperatur. Für die Spektren von 750 bis 285 cm^{-1} wurde auch Nujol als Einbettungsmittel verwendet. Die Einwaagen betrugen 50 mg auf 10 Tropfen Nujol. Es ergab sich kein Unterschied der mit verschiedenen Einbettungsmitteln erhaltenen Spektren der Substanzen. Die Aufnahmen von 350 bis 33 cm^{-1} wurden mit einem Beckman IR 11 Gerät ausgeführt. ^{†)} Als Einbettungsmittel diente Nujol. Die Küvettenfenster bestanden aus Polyäthylenfolie. Die Bande bei ca. 70 cm^{-1} rührt von den Küvettenfenstern her. Die Einwaage

†) Herrn Dr. Savodny im Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart danke ich sehr für die Durchführung dieser Messungen.

betrug beim $\text{InO}(\text{OH})$ ca. 1000 mg Substanz auf 10 Tropfen Nujol bzw. beim $\text{InO}(\text{OD})$ 1500 mg auf die gleiche Menge Einbettungsmittel. Im Falle des Manganits wurden die entsprechenden Mengen benutzt.

Die IR-Reflexionsmessungen erfolgten mit dem Leitzgerät in Verbindung mit einer Mikroeinrichtung. Diese erzeugte eine fünffach verkleinerte Abbildung des IR-Strahlers auf der Oberfläche des Kristalls. Der Einfallswinkel des des zu reflektierenden Lichtes lag bei etwa 30° . Bei Verwendung der Polarisations-einrichtung wurden die Kristallflächen bei festgehaltener Stellung des Polarisators gedreht. Wegen der geringen Lichtausbeute mußte das Licht im Vergleichsstrahlengang bis zu 95 % abgeschwächt werden. Aus diesem Grunde sind nur willkürliche Einheiten auf der Intensitätsachse der Reflexionsspektren angegeben. Bei dieser starken Kompensation macht sich auch der CO_2 -Gehalt der Atmosphäre in Form einer Bande bei 2350 cm^{-1} bemerkbar. Die Flächen der spektroskopierten Kristalle betrugen zwischen 5 und 30 mm^2 . Die Fläche 210 des Diaspors war zu klein, um Messungen im polarisierten Licht zu gestatten.

Das Spaltblättchen von Diaspor hatte eine Ausdehnung von ca. $2 \times 2 \text{ mm}^2$. Es wurde in einer Mikroeinrichtung mit einer Abbildung des IR-Strahlers im Verhältnis von 6 : 1 im Leitzgerät untersucht. Das Blättchen kam zu der Aufnahme seines Absorptionsspektrums auf ein Silberblech mit einer Bohrung von 2 mm ϕ . Es erwies sich unter dem Polarisationsmikroskop als einheitlicher Kristall. Die Bestimmung der kristallographischen Achsen erfolgte ebenso wie die Bestimmung der Dicke mit dem Polarisationsmikroskop. Da das Spaltblättchen leicht keilförmig war, wurde bei den in Abb. 2 gezeigten Spektren im polarisiertem Licht

die Polarisationsrichtung des Lichtes, aber nicht der Kristall, gedreht. Es wurde vorher festgestellt, daß der Einfluß der Apparatpolarisation in diesem Fall nicht sehr groß war.

Die ^1H -Kernresonanzmessungen wurden mit einem Gerät der Firma Trüb, Täuber und Co., Zürich, ausgeführt. Zur Anwendung gelangte das Abtastverfahren mit einer Modulationsamplitude von 1 Gauss. Die Sendefrequenz betrug 25,0012 MHz. Es wurden die Messungen bei jeweils drei Senderleistungen vorgenommen, um Sättigungseffekte auszuschließen. Die angegebenen Daten sind Mittelwerte aus je 12 Messungen. Die Temperatur der Probe wurde mit einem durch flüssige Luft gekühlten Stickstoffstrom reguliert. Die Temperaturkonstanz betrug ca. $\pm 3^\circ$.

VI. Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurden die OH-Banden in den Infrarotabsorptions- und Reflexionsspektren einiger strukturell einfach gebauter fester Hydroxyde mit Wasserstoffbrückenbindung mit jeweils nur einer einzigen $O_I(H) \dots O_{II}$ -Bindungslänge untersucht. Für diese Hydroxyde ist nach den Auswahlregeln für einen klassischen OH-Oszillator - wenn man von Kopplungseffekten absieht - nur eine einzige OH-Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum zu erwarten. Es ergab sich aber, dass die Absorptionsstellen, die von den Schwingungen des Protons in Richtung der $O_I \dots O_{II}$ -Verbindungslinie herrühren, in der Hauptsache in zwei Bereichen anzutreffen sind. Der höherfrequente Bereich liegt bei etwa $3000 \pm 300 \text{ cm}^{-1}$, das niederfrequente Gebiet bei $2000 \pm 300 \text{ cm}^{-1}$. Die Intensität der in diesen Bereichen vorkommenden Banden hängt von der Stärke der Wasserstoffbrückenbindung ab. Bei kurzen Wasserstoffbrückenbindungslängen haben die Banden im niederfrequenten Teil die höhere Intensität, während für lange Wasserstoffbrücken das Umgekehrte gilt.

Zur Deutung dieser Aufspaltung in zwei Bereiche wurden verschiedene Experimente durchgeführt. Ein Vergleich der Spektren, aufgenommen bei Zimmertemperatur und der Temperatur der flüssigen Luft, zeigt, dass die grössere Zahl von OH-Valenzschwingungsbanden nicht auf das Auftreten von Differenzbanden zurückzuführen ist. Ebenso ergab eine Untersuchung von teilweise deuterierten Proben keine Veränderung der Bandenlage in Abhängigkeit vom H/D-Isotopenverhältnis, wie es beim Vorliegen von Schwingungskopplung zwischen den einzelnen OH-Gruppen zu erwarten wäre. Beim Diaspor, $\alpha\text{-AlO(OH)}$, und beim Manganit, r-MnO(OH) , brachten IR-Reflexions- und Absorptionsmessungen an orientierten Kristallen das Ergebnis, dass beide Zweige der ν_{OH} -Schwingungsbande die gleiche Richtung des Übergangsmomentes besitzen. Das Auftreten von "Dubletts" mit diesen Eigenschaften lässt sich zwanglos

mit der Annahme eines Potentialfeldes mit zwei Minima unterschiedlicher Tiefe für das Proton zwischen den beiden Sauerstoffatomen der Wasserstoffbrücke erklären. Dies gestattet zugleich eine Deutung der im sehr fernen IR-Bereich beobachteten Banden, die einen anomalen Deuterierungseffekt zeigen. Solche Absorptionen sind für Hydroxyde mit starker Wasserstoffbrückenbindung bei der Annahme eines schwach asymmetrischen Doppelminimumpotentials für den Übergang des Protons zwischen den beiden Minima zu erwarten.

Literatur

- 1) Schwarzmann, E.: Z. anorg. allg. Chem. 317, 176, (1962)
- 2) Rahlfs, H.: Diplomarbeit, Universität Göttingen 1964
- 3) Bethell, D.E., u. N. Sheppard: Trans. Faraday Soc.
51, 9, (1955)
- 4) Glemser, O., u. E. Hartert: Naturwiss. 40, 552, (1953)
- 5) Cabannes-Ott, C.: Ann. Chim. XIII, 5, 905, (1960)
- 6) Kolesova, V.A., u. Ya. I. Ryskin: Zh. Strukt. Khim.
3, 680, (1962)
- 7) Cabannes-Ott, C.: Compt. rend. 244, 2491, (1957)
- 8) Busing, W.R., u. H.A. Levy: Acta Cryst. 11, 798, (1958)
- 9) Cornelis-Benoit, A.: Spectrochim. Acta 21, 623, (1965)
- 10) Dachs, H.: Z. Kristallogr. Kristallgeometr. Kristall-
physik, Kristallchemie 118,
303, (1963)
- 11) Cabannes-Ott, C.: Ann. Chemie XIII, 5, 905, (1960)
- 12) Hadzi, H.: Hydrogen Bonding (Pergamon Press, London,
New York, Paris, Los Angeles,
1959)
- 13) Nørlund Christensen, A., R. Grønbaek u. S.E. Rasmussen:
Acta Chem. Scand. 16,
1261, (1964)
- 14) Andrew, E.R.: Phys. Rev. 91, 425, (1953)
- 15) Van Vleck, : Phys. Rev. 74, 1165, (1948)
- 16) Snyder, R.G., u. J.A. Ibers: J. Chem. Phys. 36, 1356, (1962)
- 17) Hamilton, W.C., u. J.A. Ibers: Acta. Cryst. 16, 1209, (1963)
- 18) Ibers, J.A., C.H. Holm u. C.R. Adams: Phys. Rev. 121,
1620, (1961)
- 19) Douglas, R.M.: Acta Cryst. 10, 423, (1957)
- 20) Wilson, E.B., J.C. Decius u. P.C. Cross: Molecular
Vibrations. McGraw-Hill Book
Comp. 1955

- 21) Bacon, G.E., u. R.S. Pease: Proc. roy. Soc. (London)
A 230, 359, (1955)
- 22) Blinc, R. u. D. Hadzi: Mol. Physics 1, 391, (1958)
- 23) Blinc, R. u. S. Svetina: Physics Letters: 15, 119, (1965)
- 24) Imry, Y., I. Pelah u. E. Wiener: J. Chem. Phys. 43,
2332, (1965)
- 25) Somorjai, R.L. u. D.F. Hornig: J. Chem. Phys. 36,
1980, (1962)
- 26) Somorjai, R.L.: Dissertation, Princeton University, 1963
- 27) Reid, C.: J. Chem. Phys. 30, 182, (1959)
- 28) Feitknecht, W. u. W. Marti: Helv. Chim. Acta, 28, 142, (1945)
- 29) Roy, R. u. M.W. Shafer: J. Phys. Chem. 58, 372, (1954)

Am 22. September 1938 wurde ich, Heinrich Christian Marsmann, als Sohn des Papiermachers Gustav Marsmann in Rostock geboren. Das Abitur bestand ich 1956 in Wismar. Nach einem einjährigem Sonderkursus für Ostabiturienten begann ich im Wintersemester 1957/58 das Studium der Chemie an der Technischen Universität Berlin. Im Jahre 1961 legte ich dort die Diplomvorprüfung ab und wechselte anschließend zur Georg-August-Universität in Göttingen über. Im Sommer 1964 bestand ich hier die Diplomprüfung für Chemiker. Seitdem befaßte ich mich mit der Anfertigung meiner Doktorarbeit.

